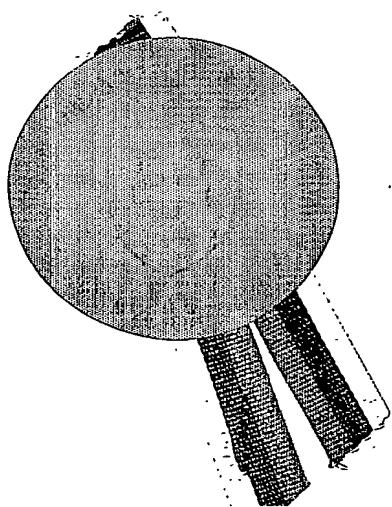


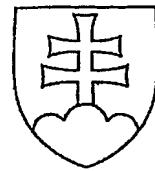
ÚRAD PRIEMYSELNÉHO VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**OSVEDČENIE**  
o práve prednosti



predseda

**BEST AVAILABLE COPY**



ÚRAD PRIEMYSELNÉHO VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

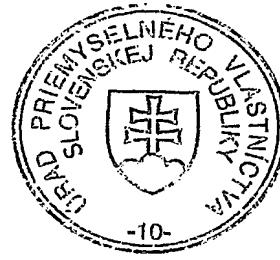
potvrdzuje, že  
**DUSLO, a. s., 92703 Šaľa, SK;**

podal dňa **23. 12. 2003** patentovú prihlášku

značka spisu **PP 1616-2003**

a že pripojený opis a 0 výkresov sa zhodujú úplne s pôvodne podanými prílohami tejto  
prihlášky.

Banská Bystrica 12.1.2005



A handwritten signature in black ink, appearing to read "D. Č." followed by a stylized surname.

PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

*Spôsob výroby a čistenia 2-merkaptobenztiazolu*

Autori: Križanovič Karol, Muntágová Ľubica

## Oblast' techniky

Vynález sa týka výroby 2-merkaptobenztiazolu zo síry, sírouhlíka a anilínovej fázy z rafinácie 2-MBT a čistenia takto získaného surového produktu pomocou anilínu.

## Doterajší stav techniky

2-MBT je základným členom skupiny benziazolových urýchľovačov súrnej vulkanizácie nenasýtených kaučukov a zároveň je rozhodujúcou základnou surovinou pre priemyselnú výrobu ďalších významných benziazolových urýchľovačov, ako sú N-cyklohexyl benziazolsulfénamid, N-terc.butylbenziazolsulfénamid, N,N-dicyklohexylbenz-tiazolsulfénamid, N-oxidietylénbenziazolsulfénamid a ī.

2-merkaptobenztiazol sa v priemyselnom meradle pripravuje tlakovou syntézou pri vysokej teplote priamo z anilínu, sírouhlíka a síry. Takto sa získa produkt, ktorého kvalita nevyhovuje kvalitatívnym požiadavkám pre aplikáciu a vo väčšine prípadov ani pre jeho následné spracovanie na sulfénamidové urýchľovače. Surový 2-MBT treba čistiť.

V súčasnosti sa využívajú na priemyselné čistenie 2-merkaptobenztiazolu nasledovné postupy:

Spôsob čistenia 2-MBT prezrážaním pomocou alkálií a minerálnych kyselín sa vyznačuje vysokou soľnosťou (v procese vzniká min. jeden mól anorganických solí na jeden mól 2-MBT), problémami so separáciou a následnou likvidáciou vo vode nerozpustných smolovitých látok a tiež nutnosťou vydestilovania niektorých definovaných látok prítomných v surovej tavenine (anilín, benziazol, fenylizotioyanatan) pomocou vodnej pary.

2-merkaptobenztiazol potrebnej čistoty sa priemyselne získava aj kryštalizáciou surovej taveniny vo vhodnom rozpúšťadle, ako sú niektoré chlórované alkány a alkény, toluén, nitrobenzén a ī. Hlavnou nevýhodou uvedeného postupu je vysoký obsah 2-merkaptobenztiazolu v matečných lúhoch, vznikajúcich pri kryštalizácii, z ktorých sa produkt získava späť relatívne náročným postupom, ak sa majú znížiť straty na jeho výtažku. Nemenej závažným nedostatom procesu je použitie ďalšej pomocnej východzej látky so všetkými s tým súvisiacimi nevýhodami. Kombinácia vyššie uvedených postupov, keď sa 2-merkaptobenztiazol extrahuje zriedeným vodným roztokom alkálií zo surovej taveniny, rozpustenej vo vhodnom rozpúšťadle, a následne sa vyzráža minerálnou kyselinou, snáď mierne vylepší technicko-ekologické ukazovatele procesu čistenia produktu, ale v zásade nerieši už vyššie uvedené nedostatky diskutovaných procesov.

Nevýhodu rafinácie surového produktu pomocou ďalšieho rozpúšťadla eliminuje použitie suroviny na výrobu 2-merkaptobenztiazolu. Nečistoty sa odstraňujú tak, že sa na reakčný produkt extrakčne pôsobi sírouhlíkom, alebo emulziou sírouhlíka a vody. Tento postup je ilustrovaný patentmi US 2,090,233 a 3,030,373. Patent US 3,031,073 tiež podrobne popisuje čistenie taveniny emulziou voda/sírouhlík s prídavkom povrchovoaktívnej látky, ale aj kryštalizáciu surového produktu v 1,5 násobku sírouhlíka v autokláve pri 140 °C za tlaku počas 45 minút. Navyše nielenže využíva sírouhlík na kryštalizáciu, ale po zahustení matečných lúhov z rafinácie sa snaží využiť smolovité látky v nich obsiah-

nuté v ďalšej syntéze tak; že po doplnení ostatných surovín – anilínu a síry sa zmes predloží do tlakového reaktora. Proces sa opakuje celkovo dvakrát, pričom kvalita produktu s recyklom smôl klesá. Bez odoberania časti smôl z procesu dochádza k ich zakoncentrovaniu v systéme, čo spôsobuje zníženie kvalitatívnych ukazovateľov produktu, a preto nie je vhodný na výrobu sulfénamidových urýchľovačov.

Najnovší patent, využívajúci sírouhlíkovú rafináciu 2-merkaptobenztiazolu, v ktorej sa filtrát zároveň v procese recykuje, je DE 4,028,473 (US 5,367,082). Tavenina 2-merkaptobenztiazolu, získaná vo vsádzkovom reaktore obvyklým spôsobom sa čiasťočne ochladí prídavkom sírouhlíka a pod tlakom reakciou vzniknutého sírovodíka sa ochladí na 25 °C. Po odtlakovaní sa produkt, prefiltruje a, premýje sírouhlíkom. Sírouhlíkové matečné lúhy a premývacie podiely sa za vákua zahustia a dávkujú sa spolu s príslušným množstvom anilínu a síry do reaktora.. Postupným opakovaním uvedeného spôsobu výťažok vzrástie na priemernú hodnotu 98,7%, pričom obsah účinnej látky a teplota topenia pozvoľne klesá. Autori súce v príkladoch priamo neudávajú odstraňovanie časti matečných lúhov zo systému, ale v popise vynálezu sa zmieňujú, že počet cyklov v podstate nie je limitovaný, ak sa v každom cykle odoberie malá časť matečného roztoku.

Napriek nesporným prednostiam rafinácie pomocou sírouhlíka sa aj tento proces vyznačuje zásadnými nedostatkami:

- nutnosť používať na kryštalizáciu tlakové aparáty
- nutnosť manipulovať v procese s veľkými množstvami (až 10 násobkami na 2-merkaptobenztiazol) ľahko zápalného a toxickeho sírouhlíka,
- zvýšená energetická náročnosť pri oddestilovaní sírouhlíka z filtrátorov po kryštalizácii, t.j. pri zahustovaní matečných lúhov na 10 až 15 % pôvodného objemu.

Francúzske patenty: FR 2,450,828 (CS 231 971), FR 2,565,977 (US 4,647,669) popisujúce rafináciu 2-merkaptobenztiazolu v anilíne; uvádzajú možnosť recyklácie použitého rafinačného média po rafinácii, ale s tým, že sa zo systému odstráni za jednotku času toľko nečistôt, kol'ko ich do systému vstupuje spolu s reakčným produkтом.

Patent FR 2,450,828 (CS 231 971) spočíva v tom, že tavenina surového produktu s obsahom 83,25 % MBT, 2,75 % anilínu, 5 % BT a 9 % smôl sa rozpustí v 2,5 násobku použitého - zahusteného anilínu (s obsahom 50,7 % anilínu + 1,24 % BT + 18,8 % MBT + 29,25 % vedľajších látok) z predchádzajúcich čistiacich operácií. Po ochladení produkt kryštalizuje, prefiltruje sa a niekol'kokrát premýje temer s trojnásobkom anilínu. Po odstránení premývacieho anilínu z koláča sa získa produkt s obsahom účinnej látky 98,9 % a výťažkom až 97,6 % na vstupný MBT v tavenine surového produktu. Anilínové filtráty sa zahustia na predchádzajúci objem a použijú v ďalšej čistiacej operácii, proces sa opakuje s ďalšou várkou taveniny. Pre udržanie rovnováhy nečistôt a produktu, odvádzsa zo systému cca 9 % matečných lúhov z primárnej filtriace ešte pred zmiešaním s premývacím anilínom a zahostením na požadovaný objem. Z oddeleného zvyšku sa oddestiluje anilín s benzotiazolom a vrátia sa do kryštalizácie; nedestilujúci zvyšok (s obsahom smôl a MBT) sa zo systému môže odstrániť, čiastočne alebo úplne recyklovať do reaktora.

Popísaný spôsob rafinácie vyššie uvedených francúzskych patentov má niekoľko nevýhod, ktoré sťažujú až znemožňujú ich úspešné uplatnenie v praxi:

- vyžaduje zahustiť kryštalačné filtráty a premývací anilín na pôvodný objem, t.j. zahustenie na 1/3, čo je energeticky náročné a vystavuje anilín a látky rozpustené v rafinačnom médiu neustálemu tepelnému namáhaniu, ktoré môže prispievať k ďalšej tvorbe smôl.
- premývanie filtračného koláča čistým anilínom vedie k rozpúšťaniu produktu, t.j. k stratám na výťažku. Rozpúšťanie produktu vytvára kanáliky vo vrstve filtračného koláča, nehomogénny koláč má za následok nedokonalé premytie 2-MBT od zvyškov smôl a zníženie obsahu účinnej látky v produkte. V podobných prípadoch je lepšie filtračný koláč rozplavit' v kvapalnom médiu a opäťovne filtrovať produkt.
- napriek deklarovanému odstraňovaniu 9 % filtrátu z kryštalačie sa v systéme bude kumulovať benztaiazol, pretože sa z neho oddestilované prchavé podiely (anilín a benztaiazol) vracajú naspäť do rafinačného procesu, čo len zhorší rafináciu.
- úplný recykel destilačného zvyšku do reaktora, namiesto jeho odstránenia z procesu znamená vrátenie všetkých odobratých smôl späť do systému, ich akumuláciu a znemožnenie rafinácie surového produktu.

Patent FR 2,565,977 (US 4,647,669) vychádza z rovnakého princípu, líši sa len spôsobom izolácie čistého produktu a jeho sušenia. Sú to patenty bez recirkulácie použitých anilínových filtrátorov do reaktora na výrobu 2-merkaptobenztaiazolu. Na udržanie rafinačnej schopnosti systému by malo stačiť odstrániť vypočítateľné množstvo použitého filtrátu, ale v skutočnosti to nefunguje. Autori sa v patente zmienili aj o možnej recirkulácii destilačného zvyšku cez reaktor (získaného z odobratého množstva filtrátu), ale nie je to bližšie popísané v príkladoch.

Teraz sme zistili, že recykel väčšieho množstva anilínových matečných lúhov z rafinácie priamo do reaktora (namiesto čistého anilínu) - pri súčasnom odobratí definovaného množstva týchto lúhov zo systému – nevplyva na kvalitu surového produktu získaného z reaktora, ale ani na kvalitu produktu získaného jeho rafináciou v anilíne, ktorá sa počas viacnásobných opakovania udržiava na úrovni viac než 98 % účinnej látky, a to bez nutnosti zahustovať anilínové matečné lúhy.

Tavenina surového 2-merkaptobenztaiazolu priamo z reaktora obsahuje okrem benztaiazolu aj ďalšie definované chemické zlúčeniny, medzi produkty reakcie, napr. tiokarbanilid, anilidobenztaiazol, tiež nezreagované suroviny – anilín a síru. Skutočný obsah smôl (nedefinovaných látok) je nižší ako 9 %. Všetky vymenované látky, obsiahnuté v matečných lúhoch z rafinácie, môžu pri vrátení do reaktora konvertovať na produkt, resp. udržujú chemickú rovnováhu v prospech produktu, potláčajú vedľajšie reakcie a zvyšujú výťažok procesu. Je pre proces výhodné ich v čo najväčšej miere recyklovať do reaktora.

Pracovné podmienky vo vsádzkovom, alebo trubkovom reaktore (teplota, tlak, reakčný čas), ktorý sa používa na prípravu surového 2-merkaptobenztaiazolu z anilínových

filtrátov sa pritom nelisia od bežných podmienok syntézy 2-merkaptobenziazolu z čistých surovín. Pri rafinácii surového produktu sa dá premývanie filtračného koláča po kryštalizácii anilínom nahradíť roztokom anilínu a čistého 2-MBT, ktorý nerozpúšťa produkt a nevytvárajú sa kanáliky vo filtračnom koláči. Filtračný koláč je homogénny a nečistoty sa rovnomerne vymyjú v celom priereze koláča. Koláč nie je potrebné rozplavovať a znova filtrovať. Takto sa jednoduchším spôsobom získa čistý produkt porovnatelnej kvality.

Cieľom spôsobu podľa predloženého vynálezu je vylúčiť potrebu odstraňovania hydrochlorid amínu filtráciou, kryštalizáciu z petroleáteru, ako aj získať konečný produkt vo vyššej kvalite a výťažku.

### Podstata vynálezu

Surový produkt z tlakového reaktora sa v prvej várke rozpustí v hmotnosti dvojnásobnom množstve čistého anilínu. Ochladením sa z roztoku vylúčia kryštály 2-merkaptobenziazolu, ktoré sa oddelia, filtrát z kryštalizácie ( $F_K$ ) sa použije v ďalšej várke. Získaný koláč predčisteného produktu sa rozsuspenduje v minimálnom množstve čerstvého anilínu a zo suspenzie sa odfiltruje čistý produkt. Filtrát z rozplavovania ( $F_R$ ) sa tiež recykuje nasadením do následnej kryštalizácie. V ďalšej várke sa do reaktora na prípravu 2-merkaptobenziazolu predloží cca 1/3  $F_K$  a doplní sa vzhľadom na obsah anilínu sírou a sírouhlíkom. Získaná tavenina súrovného produktu sa rozpustí vo zvyšku asi 2/3  $F_K$  z predchádzajúcej várky a doplní celým množstvom  $F_R$  tiež z predchádzajúcej várky a prípadne aj anilínom. Po kryštalizácii sa koláč rozplaví v čistom, resp. v regenerovanom anilíne, alebo vo vhodnom filtráte. Anilín vstupuje do procesu protiprúdne: najprv dočisti v operácii rozplavovania kryštalizovaný produkt, potom filtrát z rozplavovania vstupuje do kryštalizácie súrovného produktu a nakoniec sa filtrát z kryštalizácie dávkuje do syntézneho reaktora 2-merkaptobenziazolu. Po viacnásobnom recykle sa zloženie systému ustáli.

### Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady bližšie objasňujú, ale neobmedzujú podstatu vynálezu. Všetky príklady popisujú priebeh procesu po ustálení do rovnovážneho stavu niekoľkými predchádzajúcimi recirkuláciami.

#### Príklad 1

100 g anilínového filtrátu z kryštalizácie (s obsahom 78 % anilínu, 9,5 % 2-merkaptobenziazolu) sa nasadí do tlakového 300 ml reaktora spolu s 27 g síry, 67 g sírouhlíka a 9 g prchavých podielov z predchádzajúceho prefukovania taveniny (s obsahom 30 % anilínu a 65 % benziazolu). Za obvyklých podmienok pre túto syntézu (220-300°C/ 60-110 atm) sa pripraví tavenina súrovného produktu. Reaktor sa po reakcii ochladí na 180 - 200 °C a obsah reaktora sa pri 200 °C prefúka prúdom dusíka, ktorý odstráni prchavé podiely. Získaná sa 162,3 g prefúkannej taveniny s obsahom 91,0 % MBT, 2,0 % ben-

ztiatolu, 1,5 % síry, 0,9 % anilidobenzotiazolu 0,1 % tiokarbanilidu, 0,07 % 2-metyl benzotiazolu a 4,43 % smôl, ktorá sa v nasledujúcej operácii rozpustí v zmesi 222 g filtraťu z predchádzajúcej kryštalizácie a 200 g filtrátu z predchádzajúceho rozplavovania. Po ochladení sa vykryštalizovaný produkt odfiltruje, z filtrátu sa oddelí 5 % mimo proces, 100 g do ďalšej násady reaktora a zvyšok filtrátu do nasledujúcej kryštalizácie. Mokrý koláč sa rozplaví v 91 g čistého anilínu, znova odfiltruje, zbaví anilínu a vysuší. Filtrát z rozplavovania, pozostávajúci v podstate len z anilínu a produktu, sa použije v nasledujúcej kryštalizácii. Získa sa 136,9 g produktu s obsahom účinnej látky 98,2 %, t.j. 91 %-ný výťažok na 2-merkaptobenzotiazol v tavenine.

### Príklad 2

(Porovnávací)

Návažky sú identické, ako v príklade 1, množstvo získanej prefúkanej taveniny a podmienky kryštalizácie sú rovnaké ako v príklade 1, len mokrý koláč sa nerozplaví v čistom anilíne, ale premyje priamo na filtri s 91 g anilínu a vysuší. Premývací filtrát sa vracia do procesu. Získa sa 139,9 g 96,3 %-ného produktu.

### Príklad 3

20 g anilínu, 80 g anilínového filtrátu z kryštalizácie so zložením ako v príklade 1 (78 % anilínu, 9,5 % 2-merkaptobenzotiazolu) sa nasadí do reaktora spolu s 28 g síry, 71 g sírouhlíka a 9 g BT z prefukovania. Reaktor sa vyhreje na pracovnú teplotu, po reakcii sa ochladí na 180 - 200 °C, cez redukčný ventil sa vypustí nahromadený sírovodík a obsah reaktora sa pri 200 °C evakuuje. Za zníženého tlaku 20 Torr a teploty 200 °C oddestilujú z taveniny prchavé podiely. Získa sa 161 g taveniny s obsahom 92,2 % MBT 1,8 % BT, 1,3 % síry, 0,7 % ABT, 0,1 % TKA, 0,05 % 2-metyl benzotiazolu a 3,85 % neidentifikovaných látok. Tavenina sa rozpustí v zmesi 222 g filtrátu z predchádzajúcej kryštalizácie a 200 g filtrátu z predchádzajúcej rafinácie. Po ochladení sa vykryštalizovaný MBT odfiltruje, z filtrátu sa oddelí 20 % mimo proces, 80 g do ďalšej násady reaktora a zvyšok do nasledujúcej kryštalizácie. Mokrý koláč sa rozplaví v 115 g čistého anilínu, znova odfiltruje, zbaví anilínu a vysuší. Filtrát z rozplavovania sa použije v nasledujúcej kryštalizácii. Získa sa 129,2 g produktu s čistotou 99,4 %, t.j. 86,5 %-ný výťažok na 2-merkaptobenzotiazol v tavenine.

### Príklad 4

Do rúrkového reaktora s priemerom 5 mm a dĺžkou 15 m ( $V=294,5 \text{ mL}$ ) s redukčným ventilom na konci sa dávkuje hodinovou rýchlosťou 83 g anilínového filtrátu o zložení ako v príklade 1, ďalej 22,5 g síry, 56 g sírouhlíka a 8 g BT z prefukovania (spolu 169,5 g). Retenčný čas bol 1 hodina 44 minút. Za obvyklých podmienok pre túto syntézu (250-300°C/ 80-110 atm) sa získa tavenina surového merkaptobenzotiazolu, ktorá sa po odplynení sírovodíka prefúka dusíkom pri 200 °C. Po 1 hod a 12 min sa získa 162 g prefúkanej taveniny s obsahom 91,2 % MBT a ďalším zložením podobným surovému produktu z príkladu č. 1. Rafinuje sa identicky, ako v príklade č.1, získa sa 136,5 g produktu s čistotou 98,5 %.

### Príklad 5

Návažky surovín a recirkulovaných médií do reaktora sú identické, ako v príklade 1, rovnaké je aj množstvo získanej prefukanej taveniny a podmienky kryštalizácie. Mokrý koláč sa po filtraции nerozplaví v čistom anilíne, ale premyje priamo na filtri s 91 g nasýteného roztoku čistého 2-merkaptobenztiazolu v anilíne a vysuší. Premývací filtrát sa vracia do procesu. Získá sa 146,9 g produktu s čistotou 97,8 %, t.j. 97,3 %-ný výťažok rafinácie vzhľadom na vstupujúci 2-merkaptobenztiazol.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy 2-merkaptobenztiazolu vyznačujúci sa tým, že využíva ako surovinu v syntéznom reaktore anilínový filtrát z kryštalizácie surového produktu, alebo jeho zmes s čistým anilínom,
2. Spôsob prípravy 2-merkaptobenztiazolu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na udržanie stabilného zloženia prúdov počas recyklácií stačí zo systému odoberať 5 – 20 % primárnych filtrátov z kryštalizácie surového produktu,
3. Spôsob čistenia surového 2-merkaptobenztiazolu pomocou anilínu, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z dvoch stupňov – kryštalizácie a filtracie následného rozplavovania a filtracie,
4. Spôsob čistenia surového 2-merkaptobenztiazolu podľa bodu 3, vyznačujúci sa tým, že surový produkt sa kryštalizuje z použitého anilínového filtrátu z predchádzajúcej kryštalizácie, z použitého anilínového filtrátu z rozplavovania filtračného koláča, z čistého anilínu, alebo ich kombinácie,
5. Spôsob čistenia surového 2-merkaptobenztiazolu pomocou anilínu, podľa bodov 3 a 4 vyznačujúci sa tým, že rozplavovanie sa deje v čistom anilíne, v použitom filtráte z rozplavovania, v roztoku 2-merkaptobenztiazolu v anilíne, alebo ich zmesi,
6. Spôsob čistenia surového 2-merkaptobenztiazolu podľa bodu 4 a 5, vyznačujúci sa tým, že rozplavovanie anilínového koláča po kryštalizácii je možné nahradíť jeho premývaním priamo na filtri/odstredivke roztokom 2-merkaptobenztiazolu v anilíne,
7. Spôsob čistenia surového 2-merkaptobenztiazolu podľa bodu 6, vyznačujúci sa tým, že na premytie koláča po kryštalizácii je možné s výhodou použiť nasýtený roztok 2-merkaptobenztiazolu v anilíne pri danej teplote,
8. Spôsob prípravy 2-merkaptobenztiazolu a čistenia surového 2-merkaptobenztiazolu podľa bodu 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 7 vyznačujúci sa tým, že anilínové filtráty z kryštalizácie a rozplavovania nie je potrebné zahustovať.

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/SK04/000018

International filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: SK  
Number: PP 1616-2003  
Filing date: 23 December 2003 (23.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 25 January 2005 (25.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse